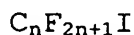




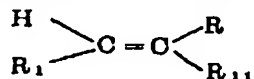
Partial English Translation of JP 1969-21086A

CLAIM

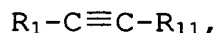
1. A process for producing 1-perfluoroalkyl-2-iodoethanes and 1-perfluoroalkyl-2-iodoethenes, comprising reacting a perfluoroiodoalkane represented by the following general formula



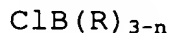
with an unsaturated organic compound represented by the following general formula



or

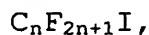


in the presence of an organoboron compound represented by the following general formula



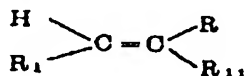
and an oxidizing compound containing an -O-O- group, at a temperature ranging from -70 to +70 °C, under autogenous pressure, the molar ratio of the perfluoroiodoalkane relative to the organoboron compound being within a range from 10 to 200:1; wherein

in the general formula



n represents an integer from 1 to 10;

in the general formulae



and

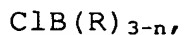


BEST AVAILABLE COPY

R and R₁ are hydrogen or a C₁₋₂₀ linear or branched alkyl group, or R and R₁ may be linked to each other to form a cyclic aliphatic nucleus, and R₁₁ represents hydrogen or a C₁₋₂₀ alkyl, aryl or arylalkyl group, which may include one or more of

functional groups such as, for example, >C=O< , halogen, -OH, >C-O-C< , >O-O< , -NHCOR₁₁, -COOH, -COOR₁₁₁ (wherein R₁₁₁ represents a C₁₋₇ alkyl, aryl or arylalkyl group), -CONH₂, -CN, R_{IV}COO- (wherein R_{IV} represents a C₁₋₂₀ alkyl or C₃₋₂₀ cycloalkyl group), an (R_V)₃Si-type alkylsilane group (wherein each R_V may be the same or different and represents hydrogen and/or a C₁₋₇ alkyl or cycloalkyl group) and the like; and

in the general formula



n represents 2 or less, and R represents a C₁₋₁₀ alkyl, aryl or arylalkyl group.

⑨日本分類

16 A 2
16 A 015
16 B 21
16 B 22
13 F 15

日本国特許庁

⑩特許公報

⑪特許出願公告

昭44-21086

⑫公告 昭和44年(1969)9月9日

発明の数 1

(全11頁)

1

⑬1-パーフルオロアルキル-2-ヨードエタン類および1-パーフルオロアルキル-2-ヨードエテン類の製法

⑭特 願 昭43-41134

⑮出 願 昭43(1968)6月14日

優先権主張 ⑯1967年6月15日⑰イタリ-国⑱17222A/67

⑲発 明 者 ルイジ・ベネデッティ

イタリー国トリノ・コルソ・レ・ 10
ウンベルト42

同 ジョバンニ・コッソ

イタリー国ミラノ・ピア・アロナ 14

⑳出 願 人 モンテカチーニ・エジソン・ソシ 15

エタ・パー・アシオーネ

イタリー国ミラノ・フオロ・ボナ 31

代 表 者 アントニオ・フェランテ

同 アクイリノ・バリニ

代 理 人 弁理士 猪股清 外2名

発明の詳細な説明

本発明はパーフルオロヨードアルカン類を不飽和有機化合物に附加反応させて、最終的に置換された1-パーフルオロアルキル-2-ヨードエタン類と最終的に置換された1-パーフルオロアルキル-2-ヨードエテン類に関し、更に詳細には、パーフルオロアルキル基、ハロゲンおよび一つ、またはそれ以上の官能基によつて置換された炭化水素化合物の製法に係る。

本発明の方法により得られた化合物はパーフルオロアルキル基が分子内に存在するため得られた生成物が極度に低い表面エネルギー値を示し、更に変形を受け易い官能基が存在すれば表面活性剤、起泡剤、潤滑用添加剤、プラスチック材料用助剤、繊維類、麻及び皮革の仕上用助剤として有用な用途を見出しうる。

2

上記の化合物を製造するには別の公知方法がある。

その一つの方法は、パーフルオロヨードアルカン類を、不飽和有機化合物、特に線状オレフィン類と、高温で、かつ一般に常圧よりも高い圧力で反応させるに在る。

他の方法は、パーフルオロヨードアルカン類を、不飽和有機化合物と、紫外線照射の下で、一般に室温で、かつ余り高くない圧力で反応させるに在る。更に別な公知方法は、パーフルオロヨードアルカン類の不飽和有機化合物への附加反応を、過酸化物質または有機アゾ誘導体の存在において、一般に高温、すなわち常に250℃よりも高温で、かつ比較的高圧で行うに在る。

然し、公知方法は種々の欠点を伴う。

その大なるものは反応時間の長いことで、これは方法の経済性に悪影響を及ぼす。この方法の代表的なものには、紫外線の照射があり、これには必要な装置、特に工業的規模で作業する場合に大なる費用を必要とする欠点がある。

公知方法のあるものについての更に別の欠点は、一般に比較的高温、高圧で操作され、これが多く例えば、腐蝕に係る問題などの特別な技術的問題をもたらすことである。更にまた別の公知方法、特に熱的方法または光化学的方法で作業する方法では、反応の選択性の悪いことにより所望生成物の収率が低い欠点がある。これは、この方法で得られた生成物が反応の起る条件下で分解されて、主に副生成物の形成を導くことに起因する。

公知方法の欠点を除きながら、特殊な有機金属化合物の存在において、パーフルオロヨードアルカン類を不飽和有機化合物に附加反応させ、上記の化合物が得られることが判つたのは本発明によるものである。

かくして本発明の目的は、公知方法の欠点を除き、上記化合物の製法を提供するにある。

本発明の他の目的は簡単で、能率的な、安価な

製法を提供することである。

本発明のな別目的は所望の生成物を良好な変成率と、良い収率でうる方法を提供することである。これらの目的および、その他記載の途中で更に明らかにされる目的は本発明の方法の実施により達成される。

本発明の一つの利益は特に温和な温度と、圧力条件の下で操作することにある。他の利益は本発明に従つて操作することにより、反応時間が非常に短縮されることである。更に他の利益は、本発明により操作することにより、反応が一定に調節でき、従つて所望の生成物への最大の変成と最高の収率を達成しうることである。

本発明ではパーフルオロヨードアルカン類と、少くとも炭素間の一つの二重結合、または三重結合を含む有機化合物とを、一般式 $CL_nB(R)_{3-n}$ の有機硼素化合物の存在において反応せしめる。ここに n は2より少ないか、または2に等しい数であり、 R はアルキル、アリアル、または炭素原子1~10を含むアリアルアルキル基で、反応は $-O-O-$ 基を含む酸化化合物の存在において $-70^{\circ}C \sim +70^{\circ}C$ の間の温度で行われる。

本発明は次の如き形態で行われる。

反応器に不飽和有機化合物と、パーフルオロヨードアルカンを、時にはシクロヘキサン、クロロフルオロメタン類、クロロフルオロエタン類、および類似物のような不活性溶媒類中の溶液として導入する。同時に上記一般式の有機硼素化合物を不活性溶媒に溶解して添加する。

反応環境は不活性ガス、例えば窒素により構成される。反応温度はなるべく、 $-30^{\circ}C \sim +20^{\circ}C$ がよい。ここで酸素、過酸化水素、クメンヒドロパーオキシドを導入する。

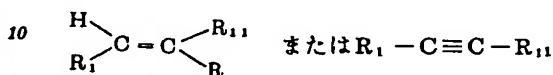
反応器内の自発圧力は、反応体およびその他の反応条件の性質により1~11絶対圧の範囲にある。 $CL_nB(R)_{3-n}$ と酸化化合物とのモル比は2.5~3.5の間に、パーフルオロヨードアルカンと $CL_nB(R)_{3-n}$ とのモル比は1.0~2.00の間に、最後にパーフルオロヨードアルカンと不飽和有機化合物の間のモル比は0.5~3.0の間に含まれる。

反応は特に短い反応後、一般に数分乃至3時間後に停止し、反応体の分別蒸溜により1-パーフルオロアルキル-2-ヨードエタン類または1-パーフルオロアルキル-2-ヨードエセン類が

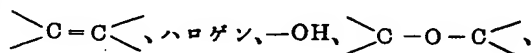
使用不飽和有機化合物の型により、基を置換または置換されずに、高変成率と、収率、及び高純度でえられる。

本発明による方法では、パーフルオロヨードアルカン類は一般式 C_nF_{2n+1} の化合物で、式中の n は1~12の整数である。

本発明の方法で用いられる不飽和有機化合物は次の一般式の化合物である。



ここに R および R_1 は、水素原子または線状あるいは分岐状アルキル基で1~20の炭素原子を有するものであり、 R と R_1 はともに結合されて環状脂肪族核を形成しうる。 R_{11} は水素原子、またはアルキル、あるいはアリアル基、または炭素数1~20のアリアルアルキル基で、その中に例えば、



$-COOR_{III}$ (R_{III} はアルキル基、アリアルまたは炭素原子1~7を有するアリアルアルキル基)、 $-CONH_2$, $-CN$, アルコイルオキシ $R_{IV}COO-$ 基 (R_{IV} は炭素原子1~20のアルキル基、または炭素原子3~20のシクロアルキル基)、 $(R_V)_3Si$ 型のアルキルシラン基 (ここに R_V は水素原子、および (または) アルキル、またはシクロアルキル基またはアルコキシデック基でこれらは互に等しいかまたは異なる炭素数1~7を含む) を示す。

本発明で使用される上記の不飽和化合物の例は; α -オレフィン、例えばエチレン、プロピレン、イソブテン、ブテン-1、ペンテン-1、オクテン-1、ドデセン-1; オメガ不飽和酸類、例えばウンデセン酸; ビニル化合物、例えば酢酸ビニル、ビニルジメチルエトキシシラン; アセチレン化合物、例えばプロパーギル酢酸; アルキル化合物、例えばアルキルサイアナイド、アリアルアルコール、アリアルクロライド、アリアルベンゼン、 N -アリアルアセトアミド、アリアル

グリシジルエーテル；ジエン系化合物、例えばヘキサジエン-1, 5, シクロ；シクロオレフィン類、例えばシクロヘキセン等である。

本発明の目的対象に使用される有機硼素化合物は一般式 $Cl_n B(R)_{3-n}$ の化合物である。こゝに n は2以下または2に等しい数、 R はアルキル、アリール、または炭素原子1~10のアリアルアルキル基である。

これら化合物の例は、ジクロルモノエチル硼素、モノクロルジエチル硼素、トリエチル硼素、トリブチル硼素、トリペンジル硼素、トリイソブチル硼素、トリプロピル硼素及びトリフェニル硼素である。トリエチル硼素の使用により特別の利益が与えられる。すなわち極めて高い収率と、変成率が得られる。これはその分解生成物が揮発性で容易に反応体から除去しうることによる。

本発明で使用される酸化剤は-O-O-基を含む物質である。かゝる物質の例は、単独または窒素の如き不活性ガスと混合された分子状酸素、 H_2O_2 、有機過酸化物および水素過酸化物である。後者の例は、ラウロイルパーオキシド、クメンパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、第3-ブチルパーアセテート、第3-ブチルヒドロパーオキシド、第3-ブチルパーベンゾエート、2, 2-ビス(第3-ブチルパーオキシ)ブタン、ジ-第3-ブチルパーオキシドである。

特別な利益は酸素、または空気存在で作業する場合の利用性と、容易な投与のためである。

本発明の反応を行う温度には限界がなく、広い範囲で変化しうる。それは-70~+70°Cの間に含まれる。

極く高温で作業すると有機硼素化合物の消耗が極めて速いが、非常に低温で作業する場合は、反応速度がかなり低いことが判つた。かくして工業的に実施するには-30°C~+20°Cの温度で作業するのがよい。

反応の行われる圧力は、反応体による自己発生圧力である。これは1~11絶対圧の範囲である。

本発明の反応では溶媒の存在は必須ではない。然し、適当な溶媒の使用は、必要に応じ反応体の混合を均質化しうるので、除外はされない。更に有機硼素化合物の取扱いを容易にするため、特にそれらの危険を顧慮して、適当な溶媒に溶解する

ことが望ましい。

前記両目的のため使用される溶媒は、例えばn-ヘプタンまたはシクロヘキサンの如き飽和脂肪族、または脂環族炭化水素、または1, 1, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリフルオロエタンの如き室温より高い沸点を有するフルオロクロル炭化水素類である。

パーフルオロヨードアルカンと有機硼素化合物、 $Cl_n B(R)_{3-n}$ のモル比は10~200であり、好ましいのは20~100である。前記有機硼素化合物と酸化化合物とのモル比は2.5~3.5の範囲に含まれるが、望ましくは約3である。前記の比より低い、高い値は変成率に相当な減少がある。パーフルオロヨードアルカン/不飽和有機化合物のモル比は0.5~3.5の範囲に含まれるが、好ましいのは約1である。本発明の方法では、酸化剤は反応混合物に全部一時に加えてもよく、または上記のように $Cl_n B(R)_{3-n}$ /酸化剤のモル比が最大限界に達するまで、反応の途中で小さな連続回分で反応器に添加してもよい。

本発明を更によりよく例証するため、次に一連の実施例を示すが、これらは発明自体の保護範囲を限定するものではない。

実施例 1

25 ccのガラス容器に窒素雰囲気下に室温で、 $n-C_7F_{15}I$, 20 g (0.04モル)と、新たに蒸溜した酢酸ビニル3.4 g (0.04モル)と、1, 1, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリフルオロエタン中のトリエチル硼素7.5%g/cc溶液2.5 ccと、最後にガス状酸素15 cc (0.0007モル)を導入する。

ガラス容器を室温に約4時間、保持する。

溶媒と未反応パーフルオロヨードアルカンの痕跡を真空下に除去して後、得た生成物を95%エタノールに溶解し、次に95%エタノール70 ccと濃塩酸5 cc中の亜鉛粉末10 gの懸濁液に、60°Cで攪拌下に徐々に添加する。1時間継続する添加の間に夫々濃塩酸2 ccと2.5 ccの両部分を連続的に添加する。

1時間に全体を冷却し、水50 ccを加えて、クロロホルムで抽出する。溶媒を蒸発し去つた後、残留する生成物をエタノール中のKOH 10%g/ccの溶液2.5 ccに加え、1時間60°Cに加熱する。

7

最後に水30ccで希釈し、クロロホルムで抽出し、溶媒を蒸発し、全体を蒸溜する。これにより $C_7F_{15}CH_2CH_2OH$ 7.9g (0.019モル) がえられる。沸点 $76 \sim 77^\circ C / 10 \text{ mmHg}$; $n_D^{25} = 1.3195$: ヒドロキシル数 = 5.242ミリ当量値; 収率は初めのパーフルオロアルカンに対し48%であつた。

実施例 2

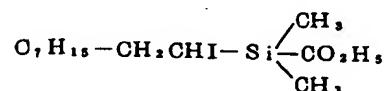
25ccのガラス容器に、窒素雰囲気下に、 $-30^\circ C$ の温度で $n-C_7F_{15}I$, 2.0g (0.04モル) と、ビニルジメチルエトキシシラン 5.2g (0.04モル) と、1, 2, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリフルオロエタン中のトリエチル硼素 (0.002モル) の重量による10%g/cc溶液2ccとガス状酸素15cc (0.0015

8

* 0.7モル) とを導入する。

ガラス容器を $-30^\circ C$ に、約3時間保持する。

かくして得た生成混合物を分別蒸溜に附し、えられた生成物は次の一般構造式を有する。



収率は出発ビニルジメチルエトキシシランより計算し80%であつた。前記生成物は、水銀20mmの圧力において沸点 $144 \sim 150^\circ C$ を示し、一方元素分析は次の値であつた。

C = 24.9% (理論値 = 25.0%)

F = 43.5% (シ = 45.7%)

第

1

実施例の番号	オレフィン	モル数	パーフルオロアルカン	モル数	有機化合物	モル数	酸化剤	溶媒
4	プロピレン	0.04	$C_7F_{15}I$	0.04	トリエチル硼素	0.002	O_2 / N_2	1, 1, 2-クロロ-1, 2, 2-トリフルオロエタン 50g
5	〃	〃	〃	〃	〃	〃	C_2	—
6	〃	〃	〃	〃	〃	〃	O_2 / N_2 1:19	1, 1, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリフルオロエタン 50g
7	イソブテン-1	0.04	〃	0.04	〃	〃	O_2	—
8	ペンテン-1	0.02	〃	0.02	〃	0.001	O_2	—
9	オクテン-1	0.04	$C_7F_{15}I$	0.04	〃	0.002	O_2	—
10	オクテン-1	0.02	$C_7F_{15}I$	0.02	トリブチル硼素	0.001	O_2	—
11	〃	0.02	〃	0.02	トリベンジル硼素	〃	O_2	—

9

I = 19.6% (理論値 = 20.3%)

実施例 3

110 ccのステンレス鋼回転オートクレープに、 $C_7F_{15}I$, 41 g (0.08モル)と、1, 1, 2-トリクロル-1, 2, 2-トリフルオロエタン50 gと、1, 1, 2-トリクロル-1, 2, 2-トリフルオロエタン中のトリエチル燐素10% g/ccの溶液4 ccと、エチレン3 g (0.11モル) および常圧 (O_2 0.0014モル) で測定した $O_2/N_2 = 1:10$ の容量混合物300 gを導入した。

反応体を室温に3時間保持した。

保持後、反応体を蒸溜し、 $C_7F_{15}CH_2-OH_2I$, 35.2 gを得た。沸点は73°C/8 mm水銀、収率は出発パーフルオロヨードアルカン

表

温度°C	装置	得た生成物	変成率%	収率%	沸点°C	屈折率	元素分析	備考
20	オートクレープ 110 cc	$C_7F_{15}CH_2-CHI-CH_3$	52		77~80.5 20 mm水銀		C=22.3 H=1.2 F=50.0 I=23.3	実施例4~6で得た生成物をアルコール性KOHで処理すれば $C_7F_{15}CH=CH-CH_3$ をうる。
-40	ガラス容器 25 cc	〃	61		〃	〃	〃	〃
-20	オートクレープ 110 cc	〃	74		〃	〃	〃	〃
-20	〃	$C_7F_{15}CH_2-C(CH_3)_2-I$	45	90	110/20 mm水銀		C=24.1 H=1.8 F=51.7 I=22.8	〃
-20	〃	$C_7F_{15}CH_2-CH-(CH_2)_2-CH_3$	90	100	106~130 mm水銀		C=25.0 H=2 F=49.8 I=22.5	〃
-30	ガラス容器 25 cc	$C_7F_{15}CH_2-CHI-(CH_2)_5-CH_3$	40	100	150~156 mm水銀	$n_D^{20} = 1.3847$	C=29.9 H=2.9 F=45.8 I=20.0	〃
-25		$C_7F_{15}CH_2-CHI-(CH_2)_5-CH_3$	95	95	148/20 mm水銀	〃	〃	〃
-20		〃	15	3	〃	〃	〃	〃

10

に、82%であつた。

前記物質の元素分析値は次の組成を示した。

C = 22.0% (理論値 = 20.1%)

H < 1% (〃 0.74%)

F = 55.2% (〃 = 54.3%)

I = 22.6% (〃 = 24.2%)

40°Cにおいて、アルコール性KOHで処理して、沸点130°Cの $C_7F_{15}CH=CH_2$ を得た。 $n_D^{20} = 1.2990$

実施例 4~17

実施例3に記載と同一方法に従い、実施例4~17を行つた。この中で不飽和有機出発化合物はオレフィンであつた。下記の表にはすべての作業条件と対応資料を記載した。

実施 例の 番号	オレフィン	モル数	パーフルオ ロヨード アルカン	モル数	有機 化合物	モル数	酸化剤	溶媒
12	シ	0.02	C_2F_5I	0.02	トリエチル 硼素	0.001	O_2	—
13	シ	0.04	nC_3F_7I	0.04	シ	0.002	O_2	—
14	シ	シ	シ	シ	シ	シ	シ	—
15	シ	0.02	第2— C_3F_7I	0.02	シ	0.001	O_2	—
16	ドテセン— 1	0.04	$C_7F_{15}I$	0.04	シ	0.002	O_2	—
17	シクロヘキ セン	0.04	シ	0.04	シ	シ	O_2	—
15 ビス—1	オクテン	0.04	$C_7F_{15}I$	0.04	モノクロル ヨードエチル 硼素	シ	O_2	1, 1, 2— トリフルオロ —1, 1, 2— トリクロロ エタン

実施例 18

$n-C_7F_{15}I$, 20 g (0.04モル)と、塩化アリル3.1 g (0.04モル)と、トリエチル硼素(1, 1, 2—トリクロル—1, 2, 2—トリフルオロエタン中10%g/ccの溶液30中)0.002モルを入れた25ccのガラス容器に、室温で測定したガス状酸素(0.0007モル)15ccを、2時間半のうちに徐々に導入した。

ガラス容器を間欠的攪拌下に1時間、—20℃に保持した。蒸溜により沸点110~115℃/10mm水銀、を示す生成物9.6g(変生率=90%、収率=48%)を得た。生成物の元素分析は下記の如くであつた。

$C=21.9\%$ (理論値21%)
 $H=1.1\%$ (シ 0.9%)
 $I=18.0\%$ (シ 22.2%)
 $Cl=5.5\%$ (シ 6.2%)

エタノール溶液中の生成物を還流冷却器中で垂鉛末とともに処理すれば、沸点71~76℃/1

00mm水銀の $C_7F_{15}CH_2-CH=CH_2$ を生ずる。元素分析値は下記のとおりである。

$C=28.7\%$, $F=65\%$, 二重結合=0.25%(理論値 $C=29.2\%$: $F=69.5\%$:二重結合=0.245%)

実施例 19

前記諸例と同様な方法により、ガラス容器に、 $C_7F_{15}I$ 20 g (0.04モル)と、アリルアルコール3 g (0.04モル)と、1, 1, 3—トリクロル—1, 2, 2—トリフルオロエタン中のトリエチル硼素0.002モルと、ガス状酸素15cc(0.0007モル)とを導入する。

ガラス容器を3時間、0℃に保持した。


蒸溜により $C_7F_{15}CH_2CHICH_2OH$ 40 11.4gを得た。沸点115℃/10mm水銀; 融点57℃; 酸価=181ミリ当量%(理論値; 180.5); $I=22.1$ (理論値; 22.9); $F=48.9$ (理論値; 51.4%)

実施例 20

25cc容器ガラス容器に、 $C_7F_{15}I$ 20 g

13

14

温度℃	装置	得た生成物	変成率%	収率%	沸点℃	屈折率	元素分析	備考
-30		$C_2F_5CH_2CHI-(CH_2)_5-$	90	100	106~ 110 20mm 水銀		C=33.8 H=4.5 I=36.5 F=26.5	反応継続 2時間
-30	ガラス容器 25cc	$C_3F_7CH_2-CHI$ $(CH_2)_5-CH_3$	87	96	118℃ 10mm 水銀	—	C=33.1 H=4.1 I=30.7 F=31.5	
≡	≡	≡	98	83	≡	—	≡	同上 5時間
-30	≡	$CF_3 \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} CF-CH_2$ CF_3 $-(CH_2)_5$ $-CH_3$		91	106℃ 20mm 水銀	—	C=32.7 H=3.9 I=3.6	O ₂ を一つ の単独作業 に添加し た。
-20	≡	$C_7F_{15}CH_2-CH$ $(CH_3)_9-CH_3$	10	100	160-8 11mm 水銀	n_D^{20} = 1.3973	C=34.6 H=3.7 F=41.5 I=18.5	
-20	≡		50	48	90~ 96 11mm水銀		C=27.5 H=2.0 F=48 I=21.6	
-30	≡	$C_7F_{15}CH_2CHI$ $(CH_2)_5-CH_3$	95	82	156~ 157℃ 20mm 水銀	—	—	—

と、エチレングリコールのモノアリルエーテル 25
 $(CH_2=CH-CH_2OCH_2-CH_2OH)$
 3.5gと、1, 1, 2-トリクロル-1, 2,
 2-トリフルオロエタン中のトリエチル硼素 10
 0%g/ccの溶液 2ccおよびガス状酸素 (0.0
 007モル) 15ccとを、この順序で導入する。
 全体を-30℃に2時間保持した。

次にこの生成物を蒸溜し、 $C_7F_{15}CH_2C$
 $HICH_2OCH_2-CH_2OH$ 、9.5gを得
 た。(沸点=132~134℃/1.5mm水
 銀; n_D^{20} =1.3908; 酸価; 169ミリ当
 量% (理論値=167); 元素分析; I=2
 1%; 理論値=21.2%) この生成物をエー
 テル中のLiAlHで処理すれば、 $C_7F_{15}C$
 $H_2CH_2CH_2CH_2CH_2OH$ を与える。沸
 点; 117℃/10mm水銀酸価=214ミリ当
 量% (理論値=212) 元素分析は次の結果を
 与えた。

F=55.8% (理論値=60.4%)

C=28.1% (≡=30.5%)

実施例 21

常法により、 $C_7F_{15}I$ 20g (0.04モ
 ル) をアリルグリシジルエーテル $CH_2=CH-$
 $CH_2-O-CH_2CH-CH_2$ 4.6g (0.

04モル) と、1, 1, 2-トリクロル-1, 2,
 2-トリフルオロエタン中のトリエチル硼素 2ミ
 リモルと、15分毎に2ccに回分したO₂ 15cc
 と、-20℃で反応せしめる。全体を-20℃で更
 に2時間反応せしめる。蒸溜により、 C_7F_{15}
 $CH_2CHICH_2-O-CH_2CH-CH_2$ 1

5.6gを得た。沸点=140℃/4mm水銀;
 元素分析値は次の如くである。

C%=24.7 (理論値25.6%)

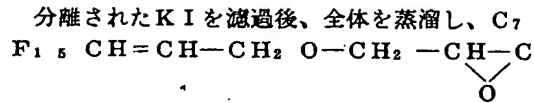
H%=1.8 (≡1.6%)

I%=19.6 (≡20.8%)

エポキシ基数: 151ミリ当量% (理論値16

4) この生成物10gを、エタノール15cc中の
 45 KOH 0.9gと室温で16時間反応させた。

15



H_2 2gを得た。これは沸点 $115^\circ C/3.5mmHg$ の水銀であつた。この生成物1gを次にアセトン10ccと水0.5cc中のフルオロ硼酸亜鉛0.1gの溶液に添加した。

綿ギャバジン織物の試験片をこの溶液に含浸させ、次に $80^\circ C$ にもたらし5分間、更に $150^\circ C$ に昇温し4分間保持した。

このように処理した織物はかなりの撥油性を示

16

した。実際に、これはn-ヘプタンと、表面張力 $=21.7$ ダイン/cmの鉱油との混合物により湿润されなかつた。

実施例 22

磁気攪拌器を具えた100ccフラスコに、不活性雰囲気中で $C_7F_{15}I$ 100g (0.2モル)と、シアン化アリル10.5g (0.2モル)と、1,1,2-トリクロル-1,2,2-トリフルオロエタン中のトリエチル硼素0.01モル溶液と、15分毎に10ccに回分したガス状酸素75cc (0.0035モル)とを導入した。 $C_7F_{15}CH_2CHICH_2CN$ 61gの融点 $54^\circ C$

第 2

実施例の番号	アリル化合物	モル数	パーフルオロヨードアルカン	モル数	有機硼素化合物	モル数	酸化剤	溶媒	温度
24	シアン化アリル	0.06	C_2F_5I	0.06	トルエチル硼素	0.003	O_2	—	-30
25	〃	0.04	$nC_7F_{15}-1$	0.04	〃	0.0008	O_2	—	-30
26	〃	0.04	〃	0.04	〃	0.002	クメンハイドロパーオキシサイド	—	-20
27	〃	〃	〃	〃	〃	〃	H_2 O_2	—	0°
28	〃	0.02	〃	0.02	〃	0.001	O_2	1,1,2-トリクロル-1,2,2-トリフルオロエタン	-70
29	〃	0.04	nC_3F_7-1	0.04	〃	0.002	O_2	—	-30
30	アリルベンゼン	0.02	$nC_7F_{15}-1$	0.02	〃	0.001	O_2	—	-25

実施例 31

ガラス容器に、前記の例と同一条件下で、 $C_7F_{15}I$ 20g (0.04モル)と、N-アクリル-アセトアミド $CH_2=CH-CH_2-$

$NH-COCH_3$ 4g (0.04モル)と、1,1,2-トリクロル1,2,2-トリフルオロエタン中のトリエチル硼素0.002モルと、ガス状酸素15ccとを導入した。

17

* 56°C/1mm水銀で蒸溜される。これは80°C/1mm水銀で蒸溜により精製しうる。元素分析は下記のとおりである。

C=24.3%; H=1.0%; F=48.0%; I=22.2%; N=2.5% (理論値C%=23.0; H%=0.9; F%=50.5; I%=22.6; N%=2.4)

実施例 23

ガラス容器に、C₇F₁₅I, 30g (0.06モル) と、シアニ化アリル2.7g (0.0410モル) と、トリエチル硼素0.003モルと、ガス状酸素22ccとを導入した。

18

* ガラス容器を-30°Cに4時間保持した。かくして得られた生成物はC₇F₁₅CH₂CHI CH₂CN, 15.6gであつた。無水テトラヒドロフラン中のLiAlH₄で、60°Cにおいて還元されたこの生成物はC₇F₁₅CH₂CH₂CH₂CH₂NH₂を形成した。(沸点=75~83°C/10mm水銀; 滴定=216ミリ当量%, 理論値=227)

実施例 24~30

前記諸例の方法に従い実施した、24~30の実施例は次表の性質を有する。

装 置	得られた生成物	変成率 %	収 率 %	沸 点 °C	元素分析	備 考
	C ₂ F ₅ CH ₂ CH HI-CH ₂ CN	5	2	80/0. 6mm水銀		赤外スペクトル分析で3.3~3.5μのバンドは-CH ₂ 基を、4.4~4.5μは-C=N基を示した。
ガラス 容器2 5°C	C ₇ F ₁₅ CH ₂ CH CHI CH ₂ CN	70	45	105~1 15/1m m水銀	54~ 56 C=23.8 H=1.0 F=47.2 I=22.5 N=2.6	亜鉛+酢酸により処理すればC ₇ F ₁₅ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -CNを80%の収率でえた: 沸点85°C/1mm水銀元素分析 C=30.2% H=1.4% N=3.2% F=65.0%
〃	〃	85	50	〃	〃	—
〃	〃	56	80	〃	〃	—
〃	〃	75	60	〃	〃	—
〃	C ₃ F ₇ CH ₂ CH HI-CH ₂ -C N	30	50	118°C/ 10mm水 銀	C=24.3 H=2.2 N=3.7 F=36.5 I=32.2	
〃	C ₇ F ₁₃ CH ₂ CH -CHI CH ₂ C C ₆ H ₅	80	100	128-1 35/0. 9mm水銀	C=31.9 H=17 F=45.8 I=20.3	

次にガラス容器を-20°Cに3.5時間保持した。濾過によりC₇F₁₅CH₂CHI CH₂NHCO-CH₃ 5.5gを得た。

(A) 融点98~99°C、滴定=164ミリ当量% 45

(理論値=168)

元素分析は次の値を与えた

C=24.9% (計算値=24.2)

H=1.7% (〃=1.5)

19

I = 21.0% (δ = 21.3)N = 2.1% (δ = 2.35)

存在する未変成 $C_7F_{15}I$ と、溶液を蒸溜した後の濾液は後に固体残渣 (6 g) を残した。これは $C_7F_{15}I$ と N-アリル-アセトアミドの 1:2 附加物 $C_7F_{15}CH_2CH(CH_2NHCOCH_3)CH_2-CHICH_2NHCOCH_3$ である。

(B) (滴定 = 285 ミリ当量%, 理論値 288 ミリ当量%)

化合物 A をエタノール中で亜鉛と塩酸で還元すれば $C_7F_{15}CH_2CH_2CH_2NHCOCH_3$ (滴定 = 207 ミリ当量%; 理論値 = 213 ミリ当量%)

元素分析結果は下記のとおりである。

C = 32.2% (計算値 30.7%)

N = 2.7% (δ = 3.0%)H = 2.5% (δ = 2.1%)F = 60.2% (δ = 61%)

実施例 32

磁器攪拌器を具えた 250 cc のフラスコに $C_7F_{15}I$ 100 g と、N-アリル-アセトアミド 20 g と、1, 1, 2-トリクロル-1, 2, 2-トリフルオロエタン 50 cc と、1, 1, 2-トリクロル-1, 2, 2-トリフルオロエタン中 25 のトリエチル硼素 10% / g / cc 溶液 13 cc と、15 分毎に 10 cc に回分された 72 cc の酸素とを導入し、全体を -20°C に 2 時間保持した。これにより附加物 1:1 (実施例 31 の化合物 A) 33 g と附加物 1:2 (実施例 31 の化合物 B) 31.5 g が得られた。

実施例 33

実施例 31 の如く操作して、 $C_7F_{15}I$ を N-アリル-アセトアミドに +5°C の温度で添加した。

附加物 1:1 (実施例 31 の化合物 A) を収率 25% で、元素分析で附加物が 1:3 の生成物を収率 26% で得た。この後者の式は

$C_7F_{15}CH_2CH(CH_2NHCOCH_3)_2-CH_2CHICH_2NHCOCH_3$ であつた。

実施例 34

前例と同一条件下でガラス容器に、 $C_7F_{15}I$ 20 g (0.04 モル) と、プロパルギルアセテート ($CH\equiv C-CH_2OOC-CH_3$) 3.9 g と、1, 1, 2-トリクロル-1, 2,

20

2-トリフルオロエタン中のトリエチル硼素 10% 溶液 2 cc と、ガス状酸素 15 cc とを導入した。ガラス容器を数時間 -20°C に保持した。

蒸溜により $C_7F_{15}CH=CI-CH_2OO C-CH_3$ (沸点 = 50°C / 2 mm 水銀) 1.1 g を得た。元素分析は次のとおりである。

C = 24.2% (理論値 = 24.2%)

H = 1.3% (δ = 1.0%)I = 18.7% (δ = 21.4%)10 F = 45.5% (δ = 48.0%)

実施例 35

前諸例と同一条件下で、25 cc ガラス容器に $C_7F_{15}I$ 20 g (0.04 モル) と、ヘキサジェン-1, 5 3.3 g (0.04 モル) と、15 1, 1, 2-トリクロル-1, 2, 2-トリフルオロエタン中のトリエチル硼素 10% / g / cc 溶液 2 cc と、ガス状酸素 15 cc とを導入した。ガラス容器を数時間、20°C に保持した。

こゝで分別蒸溜を行い $C_7F_{15}CH_2CHICH_2CH_2CH=CH_2$ (I) 9 g を分離した。(沸点 = 78~79°C / 0.6 mm 水銀) この元素分析は下記のとおりである。

C = 27.2% (計算値 = 28.0%)

H = 1.9% (δ = 1.8%)F = 50% (δ = 49.3%)I = 21.6% (δ = 22.0%)

上記の外に $C_7F_{15}CH_2CHICH_2CH_2CH_2-CHICH_2C_7F_{15}$ (II) 13 g も得られた。この生成物の融点は 64~68°C で元素分析値は次のとおりであつた。

C = 23.3% (計算値 = 22.2%)

H = 1.6% (δ = 0.9%)F = 55.5% (δ = 53.0%)I = 22.3% (δ = 23.6%)

35 実施例 36

上記と同一方法により、25 cc のガラス容器中で、 $C_7F_{15}I$ 20 g (0.04 モル) と、ウンデセン酸 $CH_2=CH-(CH_2)_9COOH$ 7.5 g (0.04 モル) と、1, 1, 2-トリクロル-1, 2, 2-トリフルオロエタン中のトリエチル硼素 2 ミリモルと、15 分毎に 2 cc に回分添加する O_2 15 cc とを 20°C で反応させた。

次に混合物を更に -20°C に 2 時間放置し、未変成パーフルオロオードアルカン (4.5 g) を蒸溜し、残渣を 0°C、エーテル中でジアゾメタン

とともに処理し、蒸溜した。

これにより、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - (\text{CH}_2)_8 - \text{C}$
 $\text{OO} - \text{CH}_3$ 2.6gの外に、 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CH}_2$
 $\text{CHI}(\text{CH}_2)_8\text{COOCH}_3$ (融点=163
 ~167°C/0.6mm水銀) 14.5gを得た。

元素分析値は次の如くである。

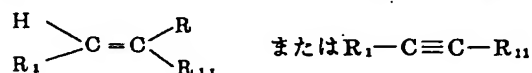
実 測：C=34.6；H=3.8；I=16.4；F=38.1%

理 論：C=34.5；H=3.3；I=19.1；F=43.0%

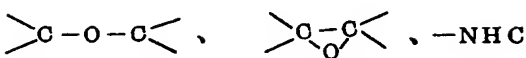
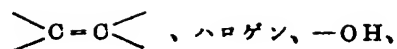
融化価：151ミリ当量% (理論値=145m当量%)

特許請求の範囲

1 一般式 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{I}$ (nは1~10の整数) パーフルオロヨードアルカン類を次の一般式



〔式中、RとR₁とは水素原子、または炭素原子1~20の線状鎖または分岐鎖アルキル基であり、RとR₁とはまた結合して環状脂肪族核を形成しうる。R₁₁は水素原子、または炭素原子1~20のアルキル、またはアリールまたはアリー



OR₁₁, -COOH, -COOR₁₁ (R₁₁は炭素数1~7のアルキル、アリール、またはアリーラルアルキル基)、-CONH₂, -CN, RivCOO-基 (Rivは炭素数1~20のアルキル基、または炭素数3~20のシクロアルキル基)、(Rv)₃Si-型のアシル-シラン基 (Rvは水素および(または)炭素数1~7の互に等しいか、または異なるアルキルまたはシクロアルキル基) などの一つまたはそれ以上の官能基を含みうる〕の不飽和有機化合物と、一般式 $\text{C}_1\text{B}(\text{R})_{3-n}$ の有機硼素化合物 (ここにnは2または2以下の数で、Rは炭素数1~10のアルキル、アリール、またはアリーラルアルキル基である) の存在において、かつ-O-O-の基を含む酸化化合物を存在させて、温度-70~+70°C、自発圧力で、かつパーフルオロヨードアルカン対有機硼素化合物のモル比が10~200の範囲に含まれるような量比で反応させることを特徴とする1-パーフルオロアルキル-2-ヨードエタン類と、1-パーフルオロアルキル-2-ヨードエテン類の製造方法。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.